

ВІДГУК

офіційного опонента на дисертаційну роботу

Горячка Андрія Миколайовича

«Сканувальна тунельна мікроскопія спонтанної наноструктуризації металічних та напівпровідникових поверхонь»,

подану на здобуття наукового ступеня доктора фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.04 – фізична електроніка

Наноструктуровані поверхні є важливим та цікавим об'єктом дослідження на стику декількох наукових галузей: фізики твердого тіла, фізики та хімії поверхні, нанофізики. Також вони є важливими для багатьох практичних технологій виробництва інтегральних електронних схем, нових конструкційних матеріалів, сучасних фармацевтичних засобів, та загалом в хімічній промисловості та енергетиці відновлюваних джерел. Одними з найбільш плідних є дослідження особливостей будови поверхонь металічних та напівпровідникових поверхонь методами фізичної електроніки. Наразі тут можна констатувати існування численних нерозв'язаних теоретичних та експериментальних задач. Це - пошук шляхів свідомого використання фазових поверхневих переходів та як наслідок формування нанорозмірних поверхневих структур (за визначенням автора спонтанної наноструктуризації) без застосування, наприклад, літографічних методик. В практичних застосуваннях це призводить до одержання унікальних фізико-хімічних властивостей у поєднанні із низькою

собівартістю. Тому тема дисертаційної роботи А.М. Горячка є безумовно актуальною.

Серед отриманих автором результатів слід наголосити не тільки на нових наукових результатах, а і на методичних здобутках. Загальновизнано, що найпотужнішим методом дослідження наноструктурованих та електропровідних поверхонь є сканувальна тунельна мікроскопія (СТМ). Її було обрано автором як основну експериментальну методику роботи. Не зважаючи на те, що СТМ може працювати також і в повітряному середовищі, автором було обрано значно більш складний варіант проведення СТМ вимірювань у надвисокому вакуумі. Це підвищує цінність та вірогідність одержаних результатів, оскільки досягнуто атомної чистоти поверхні. Окремо відзначимо хрестовиноподібну систему нанопозиціонування зонду СТМа, що є його власною оригінальною розробкою, цінність якої полягає в радикально зменшеній собівартості, якщо порівнювати з існуючими системами. В цьому ж розділі можна знайти вдалу навчально-методичну розробку автора: виведення універсальної формули ВАХ тунельного переходу в СТМі.

Окрім СТМ, в якості комплементарних застосовувались: атомно-силова мікроскопія, декілька методик електронної спектро-мікроскопії та електронна дифракція. Всі вони відносяться до арсеналу експериментальних методик фізичної електроніки.

Детально досліджено реконструкцію поверхонь напівпровідників: Si(001) та Ge(111). Ці поверхні є ретельно вивченими міжнародною

науковою спільнотою, проте автор продемонстрував нові елементи реконструкції цих поверхонь, які до цього часу залишались нерозкритими. Так, було одержано маловивчену реконструкцію Si(001)-c(8×8) та побудовано її атомарну модель, в якій суперкомірка складається лише з атомів Si. При цьому така поверхня є наноструктурованою та гетерогенною. В цьому ж розділі, на поверхні Ge(111)-(2×2) ідентифіковані та систематично досліджені узагальнені групові вакансії ад-атомів та рест-атомів, що є аналогами кутових ям загальновідомої реконструкції спорідненої з Ge(111) поверхні Si(111)-(7×7). Вони дають наномасштабну гетерогенність поверхні, проте без будь-якого просторового впорядкування.

Привертає увагу дослідження “традиційної” системи типу адсорбат-підкладинка: Bi/Ge(111). Для цього застосована методика вольтзалежної СТМ. Знайдені нові спонтанно наноструктуровані стани вісмутової плівки адсорбату, сформульовані шляхи їхнього досягнення та керування параметрами наноструктуризації, а на двовимірній наноструктурованій плівці продемонстровано квантовий розмірний ефект при кімнатній температурі - ізольовані острівці вісмуту характеризуються забороненою зоною шириною порядку 0.5 eV, в той час як суцільна плівка має металічний характер провідності.

Вперше досліджено принципово нову систему типу адсорбат-підкладинка: графен/Ge(111). В ній ідентифіковано нову спонтанно утворену поверхневу надструктуру $5,5\sqrt{3}\times 5,5\sqrt{3}-R30$, для якої побудовано детальну атомарну модель. Її суттю є існування просторової модуляції

висоти графенового шару внаслідок неспівпадіння періодів кристалічних ґраток плівки та підкладинки. Іншою системою цього нового класу є система графен/SiC(0001). Дуже цікавим результатом є наноперфорований шар двовимірного матеріалу, яким є графенова наносітка з діаметром отворів ~ 1 нм та відстанню між ними ~ 2 нм. Автор демонструє не лише спонтанне утворення такої поверхневої наноструктури але також і шляхи керування параметрами наноструктуризації інтерфейсу графен/SiC(0001), причому із можливістю багаторазового протікання цього процесу в прямому та реверсивному напрямках.

Привертають увагу дослідження двовимірних матеріалів в асорбованому стані на металічній підкладинці: Ru(0001). Об'єктами дослідження є двовимірний політип BN та його довільні суміші з графеном. При цьому, систематично досліджена залежність особливостей наноструктур від елементного складу таких композитних двовимірних матеріалів, проведено розрахунок з перших принципів релаксованої кристалічної структури поверхонь класу $(\text{BN})_x(\text{CC})_y/\text{Ru}(0001)$, знайдено збіг результатів теоретичних обчислень з експериментальними спостереженнями.

Дуже обіцяючими є дослідження, в яких система BN/Ru(0001) використовується в якості нанотемплати для створення вторинних наноструктур, таких як нанокластери Au та Pd, що містять до декількох сотень атомів. Здійснено порівняльне дослідження цих складних нанокompозитних систем з рядом інших: O/Ru(0001), Au/Ru(0001),

O/BN/Ru(0001), O/Au/Ru(0001), O/Pd/Ru(0001). Це дозволило з'ясувати вплив первинно нанструктурованої підкладки на формування вторинних наноструктур та окреслити “острівець” параметрів стабільності композитної наноструктури в умовах підвищеної температури та присутності окислювального реагенту. При цьому знайдено захисний ефект адсорбованих нанокластерів золота на BN/Ru(0001). В результаті порівняльних досліджень знайдено нову реконструкцію поверхні Au(111) в плівковому зразку на підкладці Ru(0001), продемонстровано утворення наноперфорованої плівки RuO₂ на Ru(0001).

Дисертація є завершеною науковою роботою, яка характеризується актуальністю, новизною та має незаперечну практичну цінність. Можна констатувати високий науковий рівень роботи. Методологія експериментальних досліджень відповідає стандартам сучасної експериментальної фізики, а одержані автором результати є вочевидь вірогідними. Рівень та обсяг оприлюднення та апробації результатів роботи є також високим та цілком достатніми.

Необхідно також зазначити, що в роботі присутні й певні недоліки:

1. Фазові перетворення (зокрема утворення впорядкованих структур) на поверхні кристалів різного типу (метали - Pt, Ir, Au, Mo, W, V, Cr, Cu та ін., напівпровідники - Si, Ge, GaAS) відомі доволі давно. Є оглядові роботи за авторством М.А. Васильєва та P. Zielinski. Стосовно напівпровідників слід відзначити огляд С. В. Duke, Semiconductor Surface Reconstruction, Chemical Reviews, 1996, Vol. 96, No. 4, у якій зроблено спробу сформулювати

принципи поверхневої реконструкції у напівпровідниках. Для всіх цих об'єктів визначені температури виникнення 2D впорядкованих поверхневих структур. Ці роботи, на думку опонента свідчать про те, що ведучим явищем є саме фазове перетворення, а морфологія поверхні є вже наслідком цього перетворення. Тобто, само по собі наноструктурування є наслідком такого перетворення, деталями морфології структури, яка виникає, а рушійною силою є зниження енергії системи. Було б бажано пов'язати наноструктуризацію, яку вивчав автор, із особливостями фазового переходу на кшталт описаного в літературі механізму - *dimmer-adatom-stacking-fault (DAS) model of the Si(111) 7x7 structure*, або із енергетичною необхідністю утворення доменів упорядкування.

2. Робота містить дуже детальний опис отриманих результатів, та відповідно різноманітних деталей будови розглянутих структур, що з одного боку є безумовним достоїнством роботи, а з другого утруднює сприйняття головних ідей автора. Слід зазначити, що спроба формулювання принципів керування особливостями структури поверхонь, що її зробив згаданий вище С. В. Duke, не є досконалою. Бажано, щоби автор у майбутньому спробував би зробити таке узагальнення. Привертає увагу, що поверхня (111) германію, наведена на багатьох рисунках у дисертації, доволі суттєво відрізняється недостатньою досконалістю у порівнянні із поверхнею (111) кремнію. Було б бажано пояснити цю різницю. Може вона є наслідком нерівноважності отриманої у германії структури.

3. В роботі зустрічаються дещо незвичні вирази типу нанотемплатна функціональність, сильний гетерогенний характер поверхні, досягнення глобально рівноважного стану, монокристал SiC - резервуар із ідеально перемішаними та повністю розчиненими один в одному атомами Si та C.

Слід зазначити, що зроблені зауваження мають більшою мірою полемічний характер, та скоріше є побажаннями автору на майбутнє. У роботі сформульовано практично новий напрямок досліджень, який поєднує як детальний опис закономірностей формування поверхневої структури, особливостей її будови на нанорівні, так і можливості їх використання для керування структурою тонких покриттів з інших матеріалів, які мають „наслідувати”, або „реагувати” на ці особливості будови підкладки. Дисертаційна робота розв’язує важливу наукову проблему: пошук оптимальних умов формування наноструктур ряду актуальних поверхонь металів та напівпровідників в атомарно чистому стані та внаслідок взаємодії із адсорбатами.

Особливо слід візначити узагальнення, яке міститься перед заключними висновками. Зокрема у ньому йдеться на думку автора „про відсутність на даний час практично прийнятних методик “примусової” наноструктуризації на рівні одиниць нанометрів із довільною наперед заданою геометрією, які б забезпечували суцільне покриття макроскопічних площ зразків. І хоча розробка таких методик є бажаною та вбачається неминучою для потреб багатьох перспективних нанотехнологій, варто також шукати і альтернативні

можливості самочинної (фактично – термодинамічно керованої) наноструктуризації”.

Враховуючи викладене можна стверджувати, що дисертація **“Сканувальна тунельна мікроскопія спонтанної наноструктуризації металічних та напівпровідникових поверхонь”** відповідає чинним вимогам до докторських дисертацій, а її автор заслуговує на присудження ступеня доктора фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.04 (фізична електроніка). Автореферат та опубліковані роботи достатньо повно відображають зміст дисертації.

Офіційний опонент:

доктор фіз.-мат. наук, професор
академік НАН України

заступник директора Інституту
проблем матеріалознавства

імені І.М.Францевича НАН України

С.О.Фірстов